

# グラフェンを透明中間電極とするタンデム型高効率有機薄膜太陽電池の開発

上野 啓司（大学院理工学研究科・准教授）

## 1 研究の目的と研究内容

本研究では、物質中で最大といわれる高い電荷移動度を持つグラフェン（グラファイトの構成単位層）の塗布膜を透明電極として応用した有機薄膜太陽電池を作製し、現在では数%に留まっている光電変換効率を10%以上まで引き上げることを目標としている。そのための方策として、グラフェン透明電極を中間電極層とするタンデム型構造の有機薄膜太陽電池の開発を進めている。具体的な研究課題は下記の通りである。

### ①光透過率80%、シート抵抗100Ω/sq以下のグラフェン透明導電膜作製技術の開発

これまでの研究では最高で500Ω/sqの値が得られているが、光電変換効率向上のためには導電性の向上が必須である。そこで、グラフェン塗布膜形成手法の改善による電荷移動度の向上や、不純物添加手法の開発によるキャリア密度の向上を目指す。

### ②グラフェン中間電極層成膜技術の開発

グラフェン透明導電膜は溶液塗布形成が可能であるが、中間電極として塗布膜を用いるためには、下部に成膜した光電変換層を破壊しないような塗布成膜技術が必須である。そこで、静電塗布法のような新しい成膜法の開発、あるいは高粘性溶液を利用した成膜手法の開発を目指す。

### ③高変換効率タンデム型有機薄膜太陽電池の実現

上記の研究により開発したグラフェン透明電極を用いて、光電変換可能な波長領域の異なる有機光電変換層をタンデム接続することにより、10%を超えるような光電変換効率の実現を目指す。

## 2 研究成果の概要

ここでは上記②に関して研究を行った、静電塗布法を用いたグラフェン薄膜形成についての成果を報告する。近年、グラフェンはその高い電気伝導性から様々な電子デバイスへの応用が期待されている。我々はグラフェンの透明導電膜への応用に注目し、グラフェンの可溶化と薄膜の塗布形成を試みてきている。ここで、グラフェン透明膜をタンデム型太陽電池の中間電極として用いるためには、グラフェン薄膜を有機光電変換層の上に形成しなければならない。しかし、キャスト法やスピコート法では、溶媒による下部層浸蝕・破壊の懸念がある。そこで新たな成膜方法として静電塗布法に注目し、グラファイト単結晶を超音波剥離して得た分散溶液を塗布してグラフェン薄膜を作製し、その評価を行った。

まず、単結晶黒鉛粉末（Aldrich, 粒径20μm以下）をクロロホルムに加え、2~3時間超音波照射して剥離を進行させ、グラフェン懸濁液を得た。これを遠心分離して上澄み液を取り出すという作業を繰り返して未剥離のグラファイトを除去し、グラフェン分散溶液を調製した。この溶液の静電塗布は、図1に示すような装置を用いて行った。静電塗布の条件は、印加電圧を+5.8kV、溶液供給流量を20μL/min、シリンジの針先から基板までの距離を15cmとした。

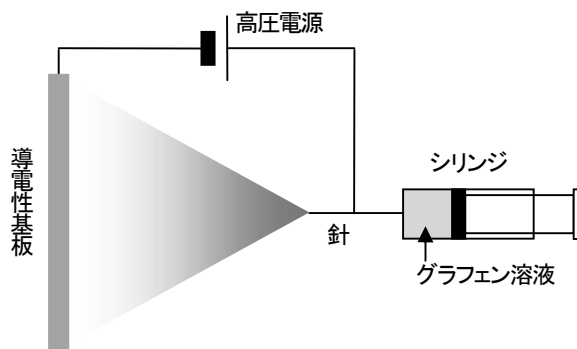


図1 静電塗布装置の模式図

静電塗布を行う基板として、今回は市販の銅箔を用いた。銅箔上に塗布したグラフェン薄膜は、まず表面構造を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、次に表面を粘着 PET シートに貼り付け、銅箔を塩化鉄 (III) 水溶液で溶解除去した。これにより銅箔/グラフェン薄膜界面を露出させ、その構造を AFM 観察するとともに、金電極を蒸着して薄膜のシート抵抗を測定した。

図 2 上に、上記条件で 30 分間静電塗布したグラフェン薄膜の表面 AFM 像を示す。表面構造を見ると、数百 nm~1  $\mu\text{m}$  程度の大きさのグラフェン薄片が、基板に対して水平に配向して積層しており、不定型な凝集体をあまり形成していないことが分かる。薄膜成長初期段階である銅箔/グラフェン薄膜界面の構造 (図 2 下) を見ても、やはり多くのグラフェン薄片が水平配向しており、成長の初期段階からグラフェン薄片は基板上で不定型に凝集せず、平坦に成長していると考えられる。同じ溶液をキャスト法やスピコート法で成膜した場合には、不定型な凝集体を形成しやすく水平配向膜が得られないことから、静電塗布法では溶液・溶質に与えられる電荷が、グラフェン薄片の凝集や変形を抑制し、基板上での水平配向に寄与していると考えられる。

露出させた界面に金電極を蒸着して測定した薄膜のシート抵抗は約  $5 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  であり、数百 nm 厚と考えられるグラフェン薄膜としてはかなり高い結果であった。これは AFM 像に見られるように、薄膜内に多くの欠陥が存在することに加え、塩化鉄 (III) 水溶液による銅箔除去の際にグラフェン薄膜が酸化されたことが原因であると考えている。

現在、薄膜作製条件の最適化による欠陥の低減、酸化していない部位への電極蒸着による抵抗測定などの実験を進めるとともに、タンデム型有機薄膜太陽電池の中間電極としての応用に関する技術開発を行っている。有機薄膜太陽電池の形成に関する研究も別途進展させており、数年内には 10% 台の光電変換効率を何とか実現したいと考えている。

### 3 発表文献

- (1) 上野啓司, 「グラフェンの化学的手法による作製と有機半導体素子への応用」, *J. Vac. Soc. Jpn.* **53**, 73-79 (2010).
- (2) 上野啓司, フレキシブルデバイスに向けた透明フィルム基板の開発と応用展開 第 2 章第 12 節「グラフェン薄膜の塗布形成法開発, 透明フレキシブルデバイスへの応用」, 情報機構 (2010).
- (3) 上野啓司, グラフェンの機能と応用展望 (斉木幸一郎, 徳本洋志 監修) 第 13 章「グラフェンの化学的作製法と有機半導体素子電極への応用」, シーエムシー出版 (2009).
- (4) 上野啓司, 菅沼洸一, 吉田雅史, 「単層グラフェンの化学的剥離形成と透明電極応用」, 応用物理学会 応用電子物性分科会誌 第 15 巻第 3 号, 103-108 (2009).
- (5) 上野啓司, 「グラフェンの可溶化技術と透明電極への応用」, 月刊ディスプレイ Vol. 15, No. 8, 15-22 (2009).

この他、2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 (2009 年 9 月, 富山大学) において 2 件, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2010 年 3 月, 東海大学) において 6 件の研究成果発表を行った。

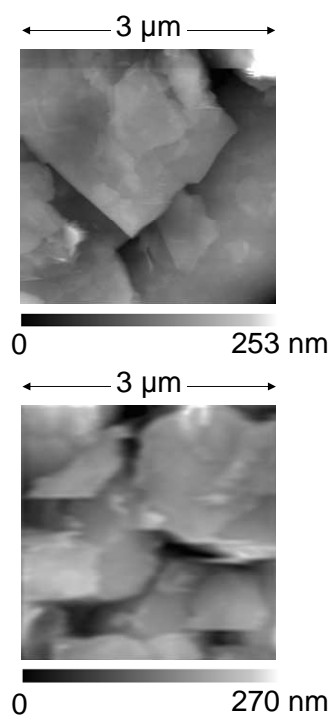


図 2 銅箔上に静電塗布したグラフェン薄膜の AFM 像。上：薄膜表面, 下：露出させた銅箔との界面。